

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-20806

(P2002-20806A)

(43) 公開日 平成14年1月23日 (2002.1.23)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
B 2 2 F 9/04		B 2 2 F 9/04	A 4 D 0 0 4
B 0 1 J 23/755		B 0 1 J 23/74	3 2 1 M 4 G 0 6 9
B 0 9 B 3/00	Z A B	B 0 9 B 3/00	Z A B 4 K 0 1 7
			3 0 3 A

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2000-202191 (P2000-202191)

(22) 出願日 平成12年7月4日 (2000.7.4)

(71) 出願人 000001258

川崎製鉄株式会社

兵庫県神戸市中央区北本町通1丁目1番28号

(72) 発明者 中丸 裕樹

千葉県千葉市中央区川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究所内

(72) 発明者 上ノ 蘭 聡

千葉県千葉市中央区川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究所内

(74) 代理人 100080159

弁理士 渡辺 望穂 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 汚染浄化用鉄粉の製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 含ハロゲン有機汚染物質を鉄と反応させて、還元的に脱ハロゲン化し無害化する方法において、製造コストおよび汚染浄化能力の点で最適な方法の提供。

【解決手段】 鉄系粉末冶金において、プレス成形において発生する規格外の圧粉体を粉碎して得られる鉄粉およびプレス成形時に金型周囲に漏れ出した鉄粉等、発生する鉄系廃棄物であって、黒鉛：0.01～1.5質量％、および／または、ニッケル：0.01～4.0質量％を含有し、該鉄系廃棄物を加熱処理することにより汚染浄化用鉄粉を製造する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】鉄系粉末冶金において発生する鉄系廃棄物を加熱処理することにより汚染浄化用鉄粉を製造することを特徴とする汚染浄化用鉄粉の製造方法。

【請求項2】前記鉄系廃棄物が、プレス成形において発生する規格外の圧粉体、該圧粉体を粉砕して得られる鉄粉、およびプレス成形時に金型周囲に漏れ出した鉄粉からなる群より選ばれる少なくとも1種を含有することを特徴とする請求項1に記載の汚染浄化用鉄粉の製造方法。

【請求項3】前記鉄系廃棄物が、黒鉛：0.01～1.5質量%、および/または、ニッケル：0.01～4.0質量%を含有することを特徴とする請求項1または2に記載の汚染浄化用鉄粉の製造方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は、含ハロゲン有機汚染物質による地下水や土壌の汚染を浄化するために用いられる汚染浄化用鉄粉を製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、半導体工場、金属加工工場等において脱脂溶剤として、以前から多量に使用され、使用後、排出され、投棄されてきたトリクロロエチレン等の有機塩素系化合物等による地下水や土壌の汚染が、大きな社会問題となっている。従来、これらの汚染を解決する方法として、地下水については、汚染された地下水を土壌外に抽出して無害化処理する真空抽出法や揚水曝気法等があり、また、土壌については、汚染された土壌を掘削して加熱処理によって無害化する熱脱着法や熱分解法が知られており、更には、地下水中または土壌中の汚染物質を分解して無害化する方法として、微生物を利用したバイオレメディエーション法による浄化法が知られている。

【0003】しかしながら、真空抽出法、揚水曝気法等の方法は、汚染物質を含む地下水や土壌ガスを地中より揚水・抽出した後、汚染物質を除去したり分解したりするために活性炭や分解剤を使用するに当たり地上に設備を設け、更に、発生した汚染物質に無害化処理を施すなど、高コストな別途処理を必要とする。また、掘削土壌を高温で熱分解する方法は、土壌を加熱処理する大がかりな設備が必要であり、かつ、土壌粒子自体が熱により変質し、例えば、生物を生息させるという土壌の機能が著しく損なわれるため、処理後の土壌の再利用が難しい。更に、バイオレメディエーション法は、土壌特性の違いから、すべての土壌に適用できるものではなく、また、適用できる場合でも、微生物作用によるため反応が遅く、長期の処理期間を必要とする。

【0004】上記のような従来の地下水や土壌の汚染対策の問題点を克服するべく、含ハロゲン有機汚染物質を鉄と反応させて、還元的に脱ハロゲン化し、無害化する

方法が種々提案されており、注目されつつある。例えば、特表平5-501520号公報には、地下水の流路に溝を掘り、粒状、切片状、繊維状等の形状の鉄を充填し、含ハロゲン有機汚染物質と接触させることで、還元的に脱ハロゲン化し、無害化する方法が記載されている。ここで用いられる鉄は、特別に調整される必要はなく、金属切断過程で生ずる廃棄物や、鉄製造過程で出てくるような金属粉が使用される。また、特表平6-506631号公報には、原理的には特表平5-501520号公報の方法と同様であるが、金属鉄に活性炭を混合して用いる方法が記載されている。これらは、いずれも飽和帯を流れる地下水中の汚染物質を浄化する方法である。

【0005】一方、特開平11-235577号公報には、地下水水位以上の不飽和帯の土壌や、掘削後の土壌に含まれる有機塩素系化合物を鉄粉による還元作用で無害化する方法が記載されている。この方法に用いられる鉄粉は、0.1%以上のCを含有し、0.05m²/g以上の比表面積を有するとともに、50%以上は150μmのふるいを通過する粒度を有する必要がある、海綿状の鉄鉱石還元鉄粉などがよいとされる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】上記のような含ハロゲン有機汚染物質を鉄と反応させて、還元的に脱ハロゲン化し無害化する方法は、いずれも特にコストパフォーマンスの点で優れており、従来の地下水・土壌汚染対策と一線を画するものである。しかしながら、これらの方法において使用される鉄材は、必ずしもその用途に最適化されたものではないという問題点がある。即ち、特表平5-501520号公報の方法に用いられる鉄は金属切断過程で生ずる廃棄物や、鉄製造過程で出てくるような金属粉であり、これらは原料コストという観点からは優れるが、含ハロゲン有機汚染物質との反応速度の点で不十分である。また、特表平6-506631号公報の方法は、鉄材に高価な活性炭を混合して用いることにより、鉄材が低コストであるというメリットが失われている。更に、特開平11-235577号公報の方法で用いられる鉄粉は、通常鉄石還元法により得られる海綿鉄粉であり、含ハロゲン有機汚染物質の脱ハロゲン化に最適化されたものではないことから、反応性の面で不十分であるとともに、鉄粉の製造コストという観点から、廃棄物を用いる方法に比べて明らかに劣るものである。したがって、含ハロゲン有機汚染物質を鉄と反応させて、還元的に脱ハロゲン化し無害化する方法において、製造コストおよび汚染浄化能力の点で最適な方法が望まれている。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意研究を行い、本発明を完成した。即ち、本発明は、鉄系粉末冶金において発生する鉄系廃棄物を

加熱処理することにより汚染浄化用鉄粉を製造することを特徴とする汚染浄化用鉄粉の製造方法を提供する。

【0008】前記鉄系廃棄物が、プレス成形において発生する規格外の圧粉体、該圧粉体を粉砕して得られる鉄粉、およびプレス成形時に金型周囲に漏れ出した鉄粉からなる群より選ばれる少なくとも1種を含有することを特徴とする前記いずれかの汚染浄化用鉄粉の製造方法を提供する。

【0009】前記鉄系廃棄物が、黒鉛：0.01～1.5質量%、および/または、ニッケル：0.01～4.0質量%を含有する前記いずれかの汚染浄化用鉄粉の製造方法を提供する。

【0010】前記加熱処理が、不活性ガス雰囲気中、300～900℃で行われる前記いずれかの汚染浄化用鉄粉の製造方法を提供する。

【0011】更に粒度調整して、汚染浄化用鉄粉のふるい分級法による粒度を10～3000 μ mとする前記いずれかの汚染浄化用鉄粉の製造方法を提供する。

【0012】また、本発明は、前記いずれかの汚染浄化用鉄粉の製造方法により製造される汚染浄化用鉄粉を提供する。

【0013】

【発明の実施の形態】初めに、鉄系粉末冶金において発生する鉄系廃棄物について説明する。鉄系粉末冶金は、鉄粉を混合し、これを金型に充填し、プレス成形して得た圧粉体を加熱焼結して製品とする技術である。ここで、鉄系粉末冶金によって製造される金属製品は、一般に厳格な寸法精度を要求されるものが多く、プレス成形の段階で、寸法精度の点において数%程度の規格外品が発生するのは避けられないのが現状である。

【0014】このような規格外品は、まだ加熱焼結されていないため、粉砕して元の鉄粉と同等の粒度の鉄粉に戻すこと自体はそれほど困難ではないが、産業廃棄物として処理されるのが通常である。この理由は、鉄系粉末冶金においては、鉄粉製造メーカーから出荷された単一規格の鉄粉がそのまま用いられるわけではなく、用途に応じて様々な規格の鉄粉が混合されて用いられていることにある。鉄粉の製造法には、酸化物還元法、水アトマイズ法、カルボニル法等があり、同じ純鉄粉でもその製造法によって、形状、組織、見掛け密度、圧縮性等の様々な特性が異なる。また、鉄系粉末冶金では純鉄粉に黒鉛を添加したものや、ニッケル、銅、モリブデン等を鉄粉表面に拡散付着させたものなど、様々な成分のものが混合されて使用されており、その混合の仕方も様々である。更に、鉄粉としては、純鉄粉だけでなく、合金粉も用いられる。したがって、鉄系粉末冶金のプレス成形において発生する規格外品は、たとえそこから鉄粉を回収したとしても、種々の鉄粉を分離するなどして、再度、鉄系粉末冶金用途に利用することは、実質的に不可能である。そのため、産業廃棄物として処理されているので

ある。

【0015】また、鉄系粉末冶金のプレス成形時に金型周囲に漏れ出した鉄粉も、上述したのと同様の理由により、産業廃棄物として処理されている。

【0016】本発明者は、上述したような現状を踏まえ、鉄系粉末冶金において発生する鉄系廃棄物は有用な用途がなく安価で入手することができること、その中には黒鉛およびニッケルを含有する種々の鉄系廃棄物が含まれていること、更にはプレス成形において発生する規格外の圧粉体は、粉砕することにより容易に鉄粉に戻すことができることに着目して、汚染浄化への利用について鋭意研究した結果、該鉄系廃棄物をそのまま汚染浄化用に用いようとしても汚染浄化効果はほとんど発揮されないが、該鉄系廃棄物を加熱処理することにより、優れた効果を発揮する汚染浄化用鉄粉を得ることができることを見出し、本発明を完成したのである。

【0017】以下、本発明の汚染浄化用鉄粉の製造方法について、詳細に説明する。本発明の汚染浄化用鉄粉の製造方法においては、原料として、鉄系粉末冶金において発生する鉄系廃棄物を用いる。鉄系廃棄物としては、上述したようなプレス成形において発生する規格外の圧粉体、該圧粉体を粉砕して得られる鉄粉、およびプレス成形時に金型周囲に漏れ出した鉄粉からなる群より選ばれる少なくとも1種を含有するのが好ましい。これらは、通常0.5～1.5質量%前後の黒鉛を含有し、ニッケルも一部含有するので、後述する鉄系廃棄物における黒鉛およびニッケルの含有量を好適範囲としやすいので好ましい。本発明に用いられる圧粉体は、プレス成形後の規格外の圧粉体をそのまま用いることもできるが、粉砕して得られる鉄粉を用いるのが好ましい。粉砕することにより、後述するように、他の種類の鉄粉等と混合して用いることが容易となるからである。圧粉体の粉砕は、通常の鉄粉製造事業者であれば、新たな設備投資をすることなく、容易に行うことができる。このため、金属切断過程で生ずる廃棄物や、鉄製造過程で出てくるような金属粉を使用する方法とほぼ同等の低コストの鉄粉が得られるので、圧粉体を粉砕して得られる鉄粉は、本発明に好適に用いられる。

【0018】圧粉体を粉砕して得られる鉄粉およびプレス成形時に金型周囲に漏れ出した鉄粉の粒度（加熱処理前粒度）は、ふるい分級法による粒度が10～1000 μ mであるのが好ましく、100～300 μ mであるのがより好ましい。鉄粉の粒度が10 μ m未満では、以降の工程でのハンドリングが困難になる場合があり、1000 μ mを超えると、その後の混合工程での黒鉛や合金成分との均一性が損なわれる場合がある。粒度調整は、ふるいによる分級などで行うことができる。

【0019】本発明に用いられる鉄系廃棄物は、黒鉛および/またはニッケルを含有するのが好ましく、これらを表面に有するのがより好ましい。鉄系廃棄物の表面に

黒鉛が存在すると、含ハロゲン有機汚染物質を吸着するとともにカソード反応サイトとして働くことによって、還元的脱ハロゲン化反応を促進することができる。また、鉄系廃棄物の表面にニッケルが存在するとニッケルは水素発生触媒として働き、ニッケル表面で生成する水素による還元反応が促進されることになる。これらの作用の複合効果によって、表面に黒鉛およびニッケルを有する鉄系廃棄物は、純粋な鉄系廃棄物に比べて、脱ハロゲン化反応の反応速度が向上する。

【0020】鉄系廃棄物における黒鉛の含有量は、0.01～1.5質量%であるのが好ましく、0.1～1.0質量%であるのがより好ましい。黒鉛含有量が0.01質量%未満であると、反応速度定数が、黒鉛なしの鉄系廃棄物と変わらなくなる場合があり、1.5質量%を超えるとその効果が飽和する場合がある。鉄系廃棄物におけるニッケルの含有量は、0.01～4.0質量%であるのが好ましく、0.1～1.0質量%であるのがより好ましい。ニッケル含有量が0.01質量%未満であると、反応速度定数が、ニッケルなしの鉄系廃棄物と変わらなくなる場合があり、4.0質量%を超えると、その効果が飽和する場合がある。また、現状の通常の粉末冶金用部分合金化鉄粉のニッケル含有率は最大4～5質量%であるため、別途ニッケルを添加する必要がないので、コストパフォーマンスに優れる。

【0021】鉄系廃棄物における黒鉛およびニッケルの含有量を上記の好適範囲にするには、上記好適範囲を満足する鉄系廃棄物を単独で用いてもよく、種々の鉄系廃棄物を混合して用いてもよい。上述したように、プレス成形において発生する規格外の圧粉体、該圧粉体を粉砕して得られる鉄粉、およびプレス成形時に金型周囲に漏れ出した鉄粉は、通常0.5～1.5質量%前後の黒鉛を含有し、ニッケルも一部含有するので、鉄系廃棄物として、これらの単一種を単独で用いて上記範囲としてもよく、2種以上を混合して用いて上記範囲としてもよく、鉄系粉末冶金以外において発生する鉄系廃棄物、例えば、鉄粉工場の鉄粉製造プロセスでの洩れ粉や集塵粉と混合して上記範囲としてもよい。

【0022】なお、鉄系廃棄物は、黒鉛およびニッケル以外の成分（例えば、Cu）を含有してもよいが、有機塩素化合物等を還元的に脱ハロゲン化するという目的に対して顕著な影響は認められないため、その含有量は特に限定されない。

【0023】本発明の汚染浄化用鉄粉の製造方法は、上述したように、原料として、鉄系粉末冶金において発生する鉄系廃棄物を用いるものであるが、これを加熱処理することにより汚染浄化用鉄粉を製造するところに本発明の特徴がある。鉄系粉末冶金に用いられる鉄粉は、偏析防止のために、種々の有機系バインダーで表面がコーティングされている。したがって、鉄系粉末冶金において発生する鉄系廃棄物は、種々の有機系バインダーを

有している。このため、鉄系粉末冶金において発生する鉄系廃棄物をそのまま汚染浄化用に用いようとしても、有機系バインダーを含有するため、反応性が小さく、用いることができない。そこで、本発明においては、鉄系廃棄物に加熱処理することにより、有機系バインダー成分を熱分解させ、または揮発させて除去し、反応性の高い汚染浄化用鉄粉を得るのである。

【0024】加熱処理は、窒素雰囲気等の不活性ガス雰囲気で行うのが好ましい。大気中で熱処理を行うと、鉄系廃棄物の表面が酸化されるため、汚染浄化における反応性が低くなるが、不活性ガス雰囲気ではそのようなことはなく、反応性が高い。加熱処理の温度は、300～900℃であるのが好ましく、400～600℃であるのがより好ましい。300℃未満であると、バインダーを十分に除去することが困難となる場合があり、900℃を超えると、黒鉛やニッケルが鉄粉内部に急速に拡散してしまい、これらの効果が低下する場合がある。加熱処理の時間は、30分～4時間が好ましい。

【0025】本発明においては、加熱処理により凝集した鉄系廃棄物を粉砕して、汚染浄化用鉄粉を得るが、更に粒度調整するのが好ましい。適切な粒度に調整することで、含ハロゲン有機汚染物質の脱ハロゲン化に最適な汚染浄化用鉄粉を得ることができる。粒度調整は、ふるいによる分級などで行うことができる。

【0026】汚染浄化用鉄粉の粒度（加熱処理後粒度）は、一般にふるい分級法による粒度が10～3000μmであるのが好ましいが、より好適な粒度は用途によって異なる。地下水浄化に用いられる場合には、ふるい分級法による粒度が200～3000μmであるのが好ましく、300～1000μmであるのがより好ましい。地下水浄化の場合には、地下水の流路に汚染浄化用鉄粉を配置するため、あまり粒度が細くなると目詰まりを起こし、地下水の流れを阻害してしまう危険性がある。粒度が大きいと、汚染浄化用鉄粉の比表面積が小さくなり、還元的脱ハロゲン化の効果が低下する。土壌浄化に用いられる場合には、ふるい分級法による粒度が10～400μmであるのが好ましく、50～200μmであるのがより好ましい。粒度が小さいと、粉体としてのハンドリングが難しくなる場合があり、粒度が大きいと、土壌との均一な混合が困難になる場合があり、また、汚染浄化用鉄粉の比表面積が小さくなり、還元的脱ハロゲン化の効果が低下する。

【0027】本発明により製造される汚染浄化用鉄粉の用途は、特に限定されないが、地下水や土壌の汚染浄化に好適に用いられ、有用である。特に、トリクロロエチレン等の有機塩素系化合物による汚染に好適に用いられるが、6価クロムのような重金属による汚染に対しても好適に用いられる。しかも、現在、産業廃棄物として処理するしかない鉄系粉末冶金において発生する鉄系廃棄物の有効利用という観点からも、本発明は極めて有用で

ある。

【0028】

【実施例】以下、実施例および比較例によって本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらに限られるものではない。

1. 汚染浄化用鉄粉の製造

(1) 原料

①原料1：黒鉛を1.5質量%含有する偏析防止粉(KIP 310Aクリーンミックス粉、川崎製鉄社製、鉄粉成分：Fe-0.15質量%Mn-0.005質量%

S-0.12質量%O-0.007質量%Cu)を成形圧5t/cm²でプレス成形した後、粉碎したもの

【0029】(2) 製造

上記原料1および2を第1表に示す質量比で混合した。混合後の粒度(加熱処理前粒度)ならびに黒鉛およびニッケルの含有率は、第1表に示した通りである。つぎに、窒素雰囲気下、第1表に示す加熱温度で1時間処理し、その後粉碎して、汚染浄化用鉄粉を得た。加熱処理後粒度は、第1表に示した通りである。

【0030】2. 汚染浄化用鉄粉の評価

容量100mLのガラスバイアル瓶に、脱イオン水を用いて調整した電解質溶液(CaCO₃濃度：40mg/L、Na₂SO₃濃度：80mg/L)50mL、汚染浄化用鉄粉10gおよびトリクロロエチレン(TCE)標準溶液を封入した。TCE標準溶液の量は、TCE初期濃度が5mg/Lとなるようにした。つぎに、このガラスバイアル瓶を23°C±1°Cの恒温室中に設置した振とう機にセットし、200rpmで振とうし、1、4、10、24、48時間毎に検知管でTCE濃度を測定した。なお、同じサンプルピンを10本準備し、各時間毎にn=2でTCE濃度を測定した。この結果から、TCE濃度減少の反応速度定数を算出した。なお、比較例として、通常の高純度鉄粉(TKH80、川崎製鉄社製)、

活性炭(武田薬品社製)を混合した海面鉄粉、および鉄粉(試薬1級品、関東化学社製)を用いて、同様にTCE濃度減少の反応速度定数を算出した。

【0031】TCE濃度減少の反応速度定数は、以下のようして算出した。TCE濃度は、時間の経過とともに指数関数的に減少した。一般に、鉄粉との反応で有機塩素化合物が還元的に脱塩素化して分解する場合には、有機塩素化合物濃度が指数関数的に減少することから、反応速度は一般に下記式(1)に示すような、水溶液中の反応物質濃度に対する擬一次式に従うと考えられている。

$$dC_t/dt = -k(obsd) \cdot C_t \quad (1)$$

ここで、C_t：時間tにおける反応物質の濃度、k(obsd)：見かけの反応速度定数である。

【0032】そこで、一定時間経過後のTCE濃度C_tの初期濃度C_iに対する比の対数を縦軸にプロットし、直線の傾きから、見かけの反応速度定数k(obsd)を求めた。一般に、有機塩素化合物の還元的脱塩素反応速度を議論する際には、見かけの反応速度定数k(obsd)を、その実験に用いた鉄粉の溶液単位体積当りの全表面積で割り付けて規格化した値k(sa)で評価するので(例えば、Johnson-TL, Scherer-MM, and Tratnyek-PG; Kinetics of Halogenated Organic Compound Degradation by Iron Metal, Environ. Sci. Technol. (1996), 30, 2634-2640)、k(obsd)からk(sa)を求めた。k(sa)の値が大きいほど、有機塩素化合物の還元的脱塩素反応の反応速度が大きいということになる。

【0033】結果を第1表に示す。本発明により製造された汚染浄化用鉄粉は、いずれも比較例より大きな反応速度定数を有することが分かる。即ち、本発明により製造された汚染浄化用鉄粉は、有機塩素化合物を還元的に脱塩素化する能力に優れている。

【0034】

【表1】

第 1 表

		反応速度定数 k (s a) (L · m ⁻² · h ⁻¹)	加熱処理前			加熱温度 (℃)	加熱処理後 粒度範囲 (μm)	原料配合 (質量%)	
			粒度範囲 (μm)	黒鉛含有量 (質量%)	Ni含有量 (質量%)			原料1	原料2
実 施 例	1	3.0 × 10 ⁻³	100~300	0.015	3.96	300	100~300	1	99
	2	1.0 × 10 ⁻³	100~300	0.15	3.6	400	100~300	10	90
	3	9.5 × 10 ⁻⁴	100~300	0.45	2.8	500	100~300	30	70
	4	3.3 × 10 ⁻³	100~300	0.75	2	600	100~300	50	50
	5	8.0 × 10 ⁻³	500~600	1.05	1.2	600	500~600	70	30
	6	1.5 × 10 ⁻³	100~300	1.35	0.4	700	150~400	90	10
	7	1.2 × 10 ⁻³	50~300	1.485	0.04	800	600~900	99	1
	8	1.2 × 10 ⁻³	50~300	1.5	0	900	600~900	100	0
比 較 例	1	1.5 × 10 ⁻⁴	海绵鉄粉						
	2	1.0 × 10 ⁻⁴	海绵鉄粉 + 活性炭						
	3	2.9 × 10 ⁻⁴	鑄鉄粉 (関東化学試験1級)						
	4	1.5 × 10 ⁻³	100~300	1.5	0	加熱せず		100	0

【0035】

【発明の効果】本発明の汚染浄化用鉄粉の製造方法は、含ハロゲン有機汚染物質を鉄と反応させて、還元的に脱ハロゲン化し無害化する方法において、製造コストおよび汚染浄化能力の点で最適であり、かつ、鉄系粉末冶金において発生する鉄系廃棄物を有効利用する方法である

ので、極めて有用である。また、本発明により製造される汚染浄化用鉄粉は、地下水や土壌の汚染浄化に好適に用いられる。特に、トリクロロエチレン等の含ハロゲン有機汚染物質に対する汚染浄化能力に優れるので、含ハロゲン有機汚染物質で汚染された地下水や土壌の汚染浄化に極めて有用である。

フロントページの続き

(72)発明者 園部 秋夫

千葉県千葉市中央区川崎町1番地 川崎製鉄株式会社千葉製鉄所内

Fターム(参考) 4D004 AA50 AB05 AC04 BA10 CA04
CA22 DA03 DA06
4G069 AA02 AA08 AA09 BA08A
BA08B BB02A BB02B BB02C
BC59B BC59C BC66A BC66B
BC66C BC68A BC68B BC68C
CA05 CA19 DA05 EA02Y
EB18Y FA01 FB30 FC02
4K017 AA04 BA06 BB06 BB18 DA09
EK08